

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

① Anmeldenummer: 89810038.3

⑤ Int. Cl.⁴: H 01 G 9/20

② Anmeldetag: 17.01.89

③ Priorität: 12.02.88 CH 505/88

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.89 Patentblatt 89/38

⑥ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

⑦ Anmelder: **GEBRÜDER SULZER**
AKTIENGESELLSCHAFT
Zürcherstrasse 9
CH-8401 Winterthur (CH)

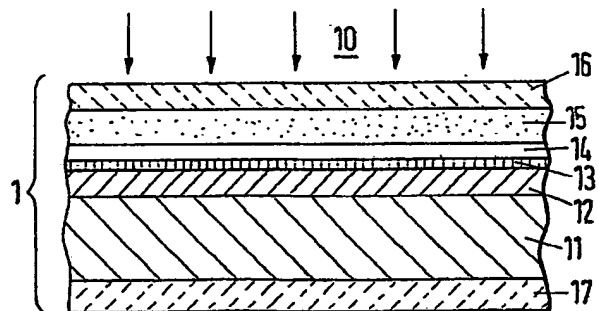
⑧ Erfinder: **Grätzel, Michael, Prof.Dr.**
Chemin du Marquisat 7a
CH-1015 St. Sulpice (CH)

Liska, Paul
Chemin des Bossons 47
CH-1018 Lausanne (CH)

⑨ Photoelektrochemische Zelle, Verfahren zum Herstellen einer derartigen Zelle sowie Verwendung der Zelle.

⑩ Die regenerative photoelektrochemische Zelle (1) umfasst einen polykristallinen Metalloxyd-Halbleiter (12) mit einer weitgehend monomolekularen Chromophor-Schicht (13) in seinem Oberflächenbereich. Die Oberfläche des Metalloxyd-Halbleiters (1) hat Rauheitsfaktor der grösser als 20, vorzugsweise grösser als 200 ist. Photoelektrochemische Zellen (1) mit derartigen Metalloxyd-Halbleitern (12) zeigen bei Verwendung von Redox-Systemen mit z.B. Iodiden oder Bromiden einen guten monochromatischen Wirkungsgrad.

Fig.1



EP 0 333 641 A1

Beschreibung

Photoelektrochemische Zelle, Verfahren zum Herstellen einer derartigen Zelle sowie Verwendung der Zelle

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf regenerative, photoelektrochemische Zelle, mit polykristallinem Metalloxyd-Halbleiter, mit einer weitgehend monomolekularen Chromophor-Schicht in seinem Oberflächenbereich, ein Verfahren zum Herstellen von polykristallinen Metalloxyd-Halbleitern für derartige Zellen, sowie die Verwendung der Zellen.

Es ist bekannt, dass Halbleiter/Elektrolyt-Grenzschichten photoelektrochemische Eigenschaften zeigen, die jenen der Schottky-Barriere von Halbleiter/Metall-Grenzschichten ähnlich sind. Halbleiter mit geringem Abstand zwischen Energie- und Valenzband, bei denen die Ladungsträger des Halbleiters selbst mit Licht photoelektrisch angeregt werden, wie beispielsweise bei Silizium, Gallium-Arsenid, Cadmiumsulfid, werden unter Lichtbestrahlung, bei der Verwendung von Elektrolyten photo-korrosiv zersetzt.

Regenerative, photoelektrochemische Zellen mit stabilen Metalloxyd-Halbleitern zeigen eine schlechte Ausbeute bei der Bestrahlung mit Licht, insbesondere Sonnenlicht, da die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband relativ gross ist ($3 \text{ eV} \approx 400 \text{ nm}$). Die Lichtabsorption ist bei Metalloxyd-Halbleitern auf Licht im violetten und ultravioletten Bereich beschränkt. Diese Metalloxyd-Halbleiter sind weitgehend lichtdurchlässig, wären aber bei Lichtbestrahlung bei Verwendung von Elektrolyten chemisch stabil und resistent.

Die Empfindlichkeit, d.h. die photoelektrochemische Ausbeute für sichtbares Licht, also auch für Sonnenlicht, kann erhöht werden, indem auf der Oberfläche des Halbleiters sog. Chromophore, auch Sensibilisatoren oder Dyes genannt, als Ladungsträger chemisch an- oder eingelagert (chemisorbiert) werden. Die beiden Funktionen der Lichtabsorption und der Ladungsträger-Trennung sind bei diesen photoelektrochemischen Systemen getrennt. Die Lichtabsorption wird vom Chromophor im Oberflächenbereich übernommen, und die Trennung der Ladungsträger erfolgt an der Grenzschicht Halbleiter/Chromophor.

Allerdings liegt auch bei derartigen elektrochemischen Systemen mit Metalloxyd-Halbleitern mit glatter Oberfläche im Maximum des Absorptionsspektrums die Ausbeute (ERZEUGTE ELEKTRISCHE ENERGIE in Prozent der EINFALLENDEN PHOTONENERGIE) gewöhnlich nur im Bereich von einigen wenigen Prozenten, beispielsweise im Bereich von 0.1 % bis 0.2 %.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine haltbare regenerative photoelektrochemische Zelle zu schaffen, deren polykristalliner Metalloxydhalbleiter nicht korrodiert und die eine verbesserte elektrische Energie-Ausbeute im Bereich des Lichtspektrums, insbesondere des Spektrums des Sonnenlichts aufweist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen von Metalloxyd-Halbleitern für derartige photoelektrochemische Systeme zu schaffen. Die Erfindung betrifft ferner die

Verwendung einer photoelektrochemischen Zelle nach der Erfindung bzw. die Verwendung einer nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Zelle.

Erfindungsgemäss ist eine derartige regenerative photoelektrochemische Zelle dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxyd-Halbleiter einen Rauheitsfaktor von grösser als 20, vorzugsweise grösser als 150 aufweist. Der Rauheitsfaktor ist definiert als das Verhältnis einer wirklichen/effektiven Oberfläche zur Fläche der Projektion dieser Oberfläche eines Körpers, in unserem Fall also der photoelektrochemisch aktiven Oberfläche des Metalloxyd-Halbleiters. Die abhängigen Ansprüche 2 bis 6 beziehen sich auf besonders vorteilhafte Ausführungen und Gruppen von Ausführungen der photoelektrochemischen Zelle.

Ein Verfahren zum Herstellen von polykristallinen Metalloxyd-Halbleiterschichten mit dem SOL-GEL-Verfahren (beschrieben in Einzelheiten z.B. in Stalder und Augustynski, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 2007), wo beim Verfahrensschritt der Hydrolyse des Metall-Alkoholats die prozentuale relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft in einem Bereich von 30 % bis 80 % liegen kann und innerhalb von $\pm 5 \%$, vorzugsweise $\pm 1 \%$, konstant gehalten wird, ergibt Metalloxyd-Halbleiterschichten, mit denen in erfindungsgemässen photoelektrochemischen Zellen eine besonders hohe elektrochemische Ausbeute erzielt werden kann. Insbesondere kann mit einer derart, bei einer relativen Feuchte im Bereich von 48 % erzeugten Titanoxyd-Schicht ein monochromatischer Wirkungsgrad von 12 % erzielt werden, wobei der Wirkungsgrad die Leistung im optimalen Punkt in Prozent der einfallenden Lichtenergie bedeutet.

Die rauhe Oberfläche mit polykristalliner Struktur bietet eine um den Rauheitsfaktor grössere Fläche für eine monomolekulare Oberflächenschicht des Chromophors. Damit wird erreicht, dass das auf eine Fläche bestimmter Grösse einfallende Licht mit bedeutend höherer Ausbeute in elektrische Energie gewandelt wird. Der Metalloxyd-Halbleiter kann als für den einfallenden Lichtstrom durchsichtig betrachtet werden. Licht wird aber teilweise auf der Oberfläche reflektiert und gelangt z.T. auf benachbarte Oberflächen. Das in den Metalloxyd-Halbleiter eindringende Licht und nicht von der monomolekularen Chromophor-Schicht absorbierte und gewandelte Licht trifft z.T. direkt und zu einem anderen Teil indirekt, nach Totalreflexion an der Oberfläche, auf der Austrittsseite auf Chromophormoleküle, womit es gelingt, eine bedeutend höhere Lichtausbeute zu erzielen.

Verschiedene Chromophore haben unterschiedliche spektrale Empfindlichkeiten. Die Wahl des Chromophors kann somit der spektralen Zusammensetzung des Lichts der Lichtquelle angepasst werden, um die Ausbeute möglichst zu vergrössern.

Als Metalloxyd-Halbleiter sind besonders die Oxyde der Ubergangsmetalle, sowie der Element

der dritten Hauptgruppe und der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (des periodischen Systems der Elemente) von Titan, Zirkon, Hafnium, Strontium, Zink, Indium, Yttrium, Lanthan, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, aber auch Oxyde von Zink, Eisen, Nickel oder Silber, Perovskite wie SrTiO_3 , CaTiO_3 oder Oxyde von anderen Metallen der zweiten und dritten Hauptgruppe oder Misch-oxyde oder Oxydgemische dieser Metalle, geeignet. Es kann aber auch jedes andere leitende Metalloxyd mit Halbleitereigenschaften und grossem Energieabstand (Bandlücke) zwischen Valenzband und Leitungsband verwendet werden.

Als Chromophore, d.h. Sensibilisatoren, eignen sich beispielsweise die Komplexe von Uebergangsmetallen vom Typ Metall (L_3), Metall (L_2) von Ruthenium und Osmium (z.B. Ruthenium tris (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate), Ruthenium cis-diaqua bipyridyl Komplexe, wie Ruthenium cis-diaqua bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) sowie Porphyrine (z.B. Zink tetra (4-carboxyphenyl) Porphyrin) und Cyanide (z.B. Eisen-Hexacyanid-Komplexe) und Phthalocyanine.

Die Chromophore können im Bereich der Oberfläche des Metalloxyd-Halbleiters chemisorbiert, adsorbiert oder sonstwie fest angelagert sein. Günstige Resultate wurden beispielsweise mit Chromophoren erzielt, die mit Carboxylsäure-Liganden statt Ester-Liganden an die Oberfläche des Metalloxyd-Halbleiters gebunden sind.

Als Elektrolyt für solche photoelektrochemischen Zellen sind beispielsweise Iodid, Bromid oder Hydrochinon oder andere Redox-Systeme geeignet. Diese Elektrolyten dienen aufgrund ihres Redox-Potentials als reine Relais-Substanzen für den Ladungstransport. Geeignet sind beispielsweise etwa 10^{-2} M Lösungen solcher Redoxsysteme mit 1mM HClO_4 als den Ladungstransport unterstützendem Elektrolyten.

Anhand des Beispiels der Herstellung einer Titanoxydschicht (TiO_2) mit hohem Rauheitsfaktor auf einem Titansubstrat, wird nachfolgend das Sol-Gel-Verfahren beschrieben:

Das Titansubstrat aus reinem Titanium von etwa 99,5 % Reinheit wird zuerst während etwa 30 Minuten in etwa 18%iger kochender HCl gereinigt. Die Titan-Ethoxyd-Lösung kann z.B. durch die Lösung von 21 mmol TiCl_4 in 10 mL sehr reinem Ethanol (puriss.) erhalten werden. Diese Lösung wird dann mit sehr reinem Methanol (puriss.) verdünnt, um eine Titankonzentration im Bereich von etwa 25 bis 50 mg/mL zu erhalten. Auf das Titansubstrat gibt man einen Tropfen der Lösung und das Titan-Alkoxyd wird bei Raumtemperatur während ca. 30 Minuten bei einer Feuchtigkeit von 48 ± 1 % hydrolysiert. Danach wird das Substrat mit der hydrolysierten Schicht während ca. 15 Minuten auf ca. 450°C erhitzt. Dieser Prozess wird mehrmals wiederholt. Nach 10-bis 15-maliger Wiederholung hat die TiO_2 -Schicht eine Dicke von etwa 20 μ erreicht. Danach wird das Substrat mit der Schicht bei etwa 500°C während etwa 30 Minuten in einer Rein-Argon-Atmosphäre (z.B. 99,997 %) ausgeheizt. Die so hergestellte TiO_2 -Schicht hat einen Rauheitsfaktor im Bereich von 200. Derartige Metall-

oxyHalbleiterschichten (auch anderer Metalle) können nach analogen Verfahren auf anderen Substraten erzeugt werden.

Das Aufbringen des Chromophors, beispielsweise RuL_3^{4-} , erfolgt durch Eintauchen des Substrats mit der Oxydschicht in eine wässrige Lösung von 2×10^{-4} M RuL_3^{4-} , die einen pH-Wert von etwa 3,5 aufweist, während etwa einer Stunde (pH-Wert angepasst mit verdünnter HCl). Andere Chromophore lassen sich nach analogen Verfahren auf Titanoxyd oder andere Metalloxyd-Halbleiter aufbringen.

Weitere Einzelheiten zur Erfindung ergeben sich aus den Zeichnungen. Es zeigen:

Fig. 1 schematisch den Aufbau einer photoelektrochemischen Zelle mit einer erfindungsgemässen Metalloxyd-Halbleiter-Schicht deren Oberfläche chromophorbeschichtet ist;

Fig. 2 schematisch einen Schnitt durch einen Metalloxyd-Halbleiter mit monomolekularer Chromophor-Schicht;

Fig. 3 die Darstellung des Photostroms in Prozent des einfallenden Lichtstroms in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts für eine Titanoxyd mit RuL_3^{4-} als Chromophor und bei Verwendung verschiedener Elektrolyte;

Fig. 4 die Photostrom-Spannungs-Charakteristik einer Photoelektrochemischen Zelle mit RuL_3^{4-} -beschichtetem Titanoxyd für einfallendes Licht von 470 nm Wellenlänge.

Der in Fig. 1 dargestellte Schnitt durch eine photoelektrische Zelle 1 zeigt - nicht massstäblich - einen metallischen Träger 11, auf dem eine Metalloxyd-Halbleiter-Schicht 12 aus beispielsweise Titanoxyd mit einem hohen Rauheitsfaktor von beispielsweise 200 und einer Dicke von etwa 20 μ aufgebracht ist. Die monomolekulare Schicht des Sensibilisators oder Chromophors (Dye) 13 aus beispielsweise RuL_3^{4-} grenzt an die Elektrolytschicht 14, die auf der andern Seite an die Elektrode 15 aus beispielsweise leitendem Glas oder Kunststoff grenzt. Die Zelle 1 ist oben und unten durch je eine isolierende Schicht 16 bzw. 17 abgeschlossen. Die leitende Schicht 15 und die isolierende Schicht 16 müssen für das in elektrische Energie zu wandelnde Licht 10 durchlässig sein, sodass dieses bis zum Chromophor gelangen kann. Der hier nicht gezeigte seitliche Abschluss einer derartigen Zelle 1 kann ein Rahmen aus elektrisch isolierendem Material wie z.B. einem Kunststoff oder Glas sein.

Fig. 2 zeigt schematisch und stark vergrössert eine Metalloxyd-Halbleiterschicht 212 die einen grossen Rauheitsfaktor aufweist, mit der im Bereich der Oberfläche angeordneten monomolekularen Schicht der Chromophor-Moleküle 213. Diese monomolekulare Schicht kann beispielsweise aus adsorbierten, chemisorbierten Chromophor-Molekülen 213 bestehen. In die Oberflächenschicht des Metalloxyd-Halbleiters können anfänglich auch Atome oder Moleküle gedopt sein und darum herum die Chromophor-Moleküle aufgebaut werden.

Fig. 3 zeigt zwei Diagramme des prozentualen photochemisch erzeugten Stroms einer photoelektrochemischen Zelle mit TiO_2 als Metalloxyd-Halbleiter und RuL_3^{4-} als Chromophor, bezogen auf den

einfallenden Lichtstrom, für verschiedene Wellenlängen und für verschiedene Elektrolyten. Auf der Ordinate ist der prozentuale Photostrom-Wirkungsgrad und auf der Abszisse die Wellenlänge des einfallenden Lichts in nm dargestellt. Als Basiselektrolyt wurde eine wässrige Lösung von HClO_4 (10^{-3}M (molar)) als Elektronen-Donator verwendet. Bei der Messreihe, die der Kurve 31 zugrundeliegt, wurde RuL_3^{4-} -beschichtetes TiO_2 und als zusätzlicher Elektrolyt 1M KI verwendet. Bei der Messreihe der Kurve 32 wurden RuL_3^{4-} -beschichtetes TiO_2 und als zusätzlicher Elektrolyt 0.1M NaBr verwendet. Zum Vergleich ist eine Messreihe in Kurve 33 gezeichnet bei der TiO_2 ohne Chromophor und als zusätzlicher Elektrolyt $10\mu\text{M}$ Hydrochinon verwendet wurden.

Fig. 4 schliesslich zeigt die Photostrom-Spannungs-Kurve 40 (-Charakteristik) einer regenerativen, photoelektrochemischen Zelle mit einem RuL_3^{4-} -beschichteten TiO_2 -Metalloxyd-Halbleiter als Photoanode und einer Platin-Gegenelektrode. Auf der Ordinate ist der Strom der Zelle in Milli-Ampere und auf der Abszisse die Spannung in Volt dargestellt. Die Fläche Zelle ist 4 cm^2 . Die auf die Zelle einfallende Licht hat eine flächenspezifische Leistung von 1.58 W/m^2 . Die Zelle wird also mit 0.632 mW Licht bestrahlt. Der Elektrolyt enthält 10^{-3}M HClO_4 , 1 M LiBr und 10^{-3} M Br_2 . Die Wellenlänge des erregenden Lichts ist 460 nm . Der sog. Füllfaktor 41 (dargestellt durch die Fläche des Rechtecks mit den zwei gestrichelten Seiten) beträgt 0.74 und liegt im Bereich von Zellen mit einkristallinem Silizium. (Füllfaktor der Zelle = maximale Ausgangsleistung / (Kurzschlussstrom x Spannung bei offenem Kreis)). Der monochromatische Wirkungsgrad η dieser Zelle ist 12 % und definiert als (Leistung am optimalen Punkt x 100) / (einfallende Lichtenergie).

Patentansprüche

1. Regenerative, photoelektrochemische Zelle (1), mit polykristallinem Metalloxyd-Halbleiter (12), mit einer weitgehend monomolekularen Chromophor-Schicht (13) in seinem Oberflächen Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxyd-Halbleiter (12) einen Rauheitsfaktor von grösser als 20, vorzugsweise grösser als 150 aufweist.

2. Photoelektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalloxyd-Halbleiter (12) ein Oxyd eines Übergangsmetalls, oder eines Elementes der vierten, fünften oder sechsten Nebengruppe, insbesondere von Titan, Zirkon, Hafnium, Strontium, Zink, Indium, Yttrium, Lanthan, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, oder ein Oxyde von Zink, Eisen, Nickel oder Silber, ein Perovskit, insbesondere SrTiO_3 , CaTiO_3 , ein Perovskit dieser Metalle, und/oder ein Mischoxyd und/oder ein Oxydgemisch von mehreren dieser Metalle ist.

3. Photoelektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Chromophorschicht (13) von Übergangsmetallkomplexen gebildet wird.

4. Photoelektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Chromophor (13) ein Übergangsmetall-Komplex, vom Typ Ruthenium tris (RuL_3), Ruthenium bis (RuL_2), Osmium tris (OsL_3), Osmium bis (OsL_2), oder Ruthenium cis diaqua bipyridyl-Komplex vom Typ $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, wie Ruthenium Cis.Diaqua Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate ist.

5. Photoelektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Chromophorschicht (13) Phthalocyanin oder Porphyrin von Metall oder Nichtmetall ist.

6. Photoelektrochemische Zelle (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden des Chromophors (13), Carboxylsäure-Liganden sind.

7. Photoelektrochemische Zelle (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (14), der regenerativ am Ladungstransport beteiligt ist, Iodid, Bromid, Hydrochinon oder mehrere davon enthält.

8. Verfahren zum Herstellen einer polykristallinen Metalloxyd-Halbleiterschicht (12) mit dem SOL-GEL-Verfahren, für eine photoelektrochemische Zelle (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wo beim Verfahrensschritt der Hydrolyse des Metall-Alkoholats die prozentuale relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft im Bereich von 30 % bis 80 % liegt.

9. Verfahren zum Herstellen einer polykristallinen Metalloxyd-Halbleiterschicht (12) mit dem SOL-GEL-Verfahren, für eine photoelektrochemische Zelle (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wo beim Verfahrensschritt der Hydrolyse des Metall-Alkoholats die prozentuale relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft innerhalb von $\pm 5\%$, vorzugsweise mindestens $\pm 1\%$, konstant gehalten wird.

10. Verfahren zum Herstellen einer polykristallinen Schicht (12) von Titanoxyd (TiO_2) für eine photoelektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 9, bei der die Feuchtigkeit der Umgebungsluft im Bereich von $48\% \pm 2\%$, vorzugsweise $48\% \pm 1\%$ konstant gehalten wird.

11. Verwendung einer photoelektrochemischen Zelle (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, und/oder einer nach dem Verfahren der Ansprüche 8 bis 10 hergestellten polykristallinen Halbleiterschicht (12) in einer Photozelle (1) zum Erzeugen von elektrischer Energie aus Licht (10).

12. Verwendung einer photoelektrochemischen Zelle (1) nach Anspruch 11 als Solarzelle.

Fig.1

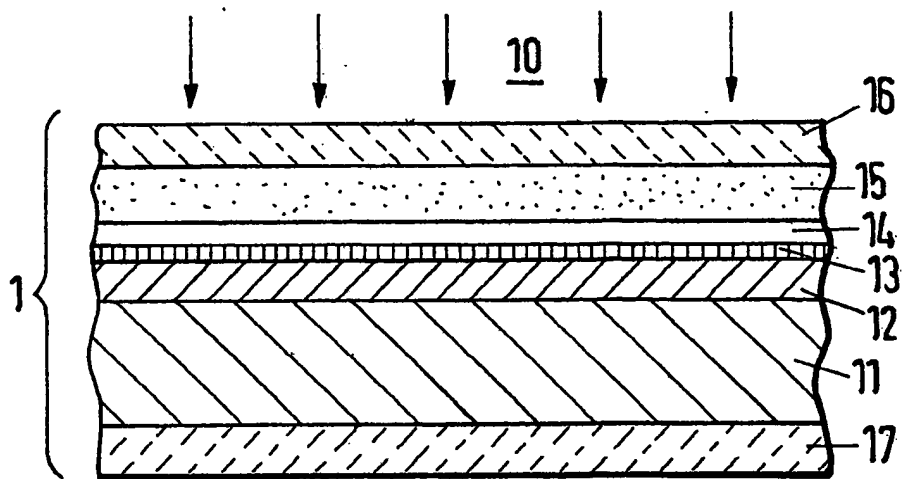
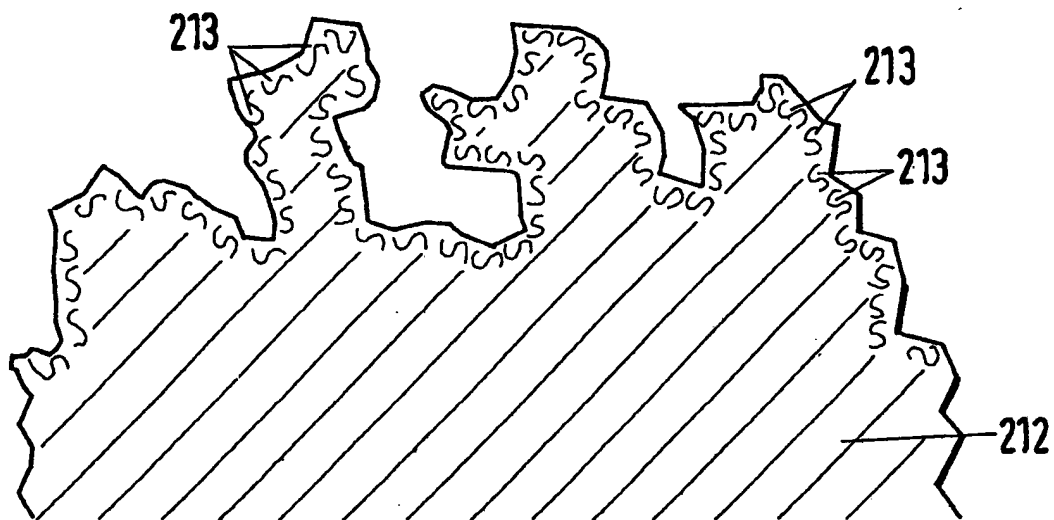
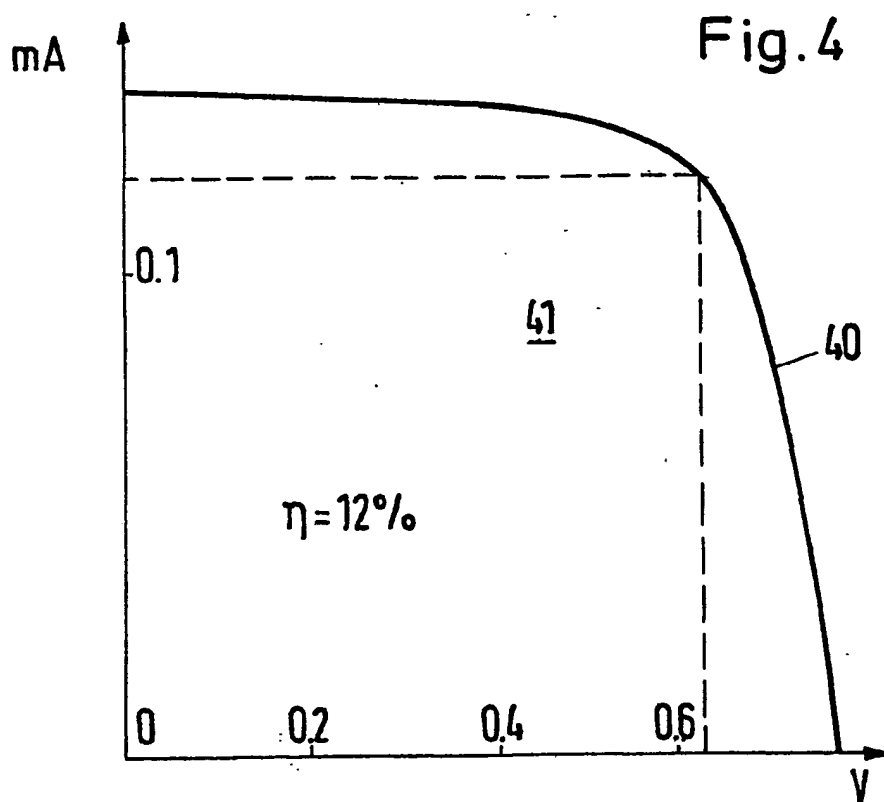
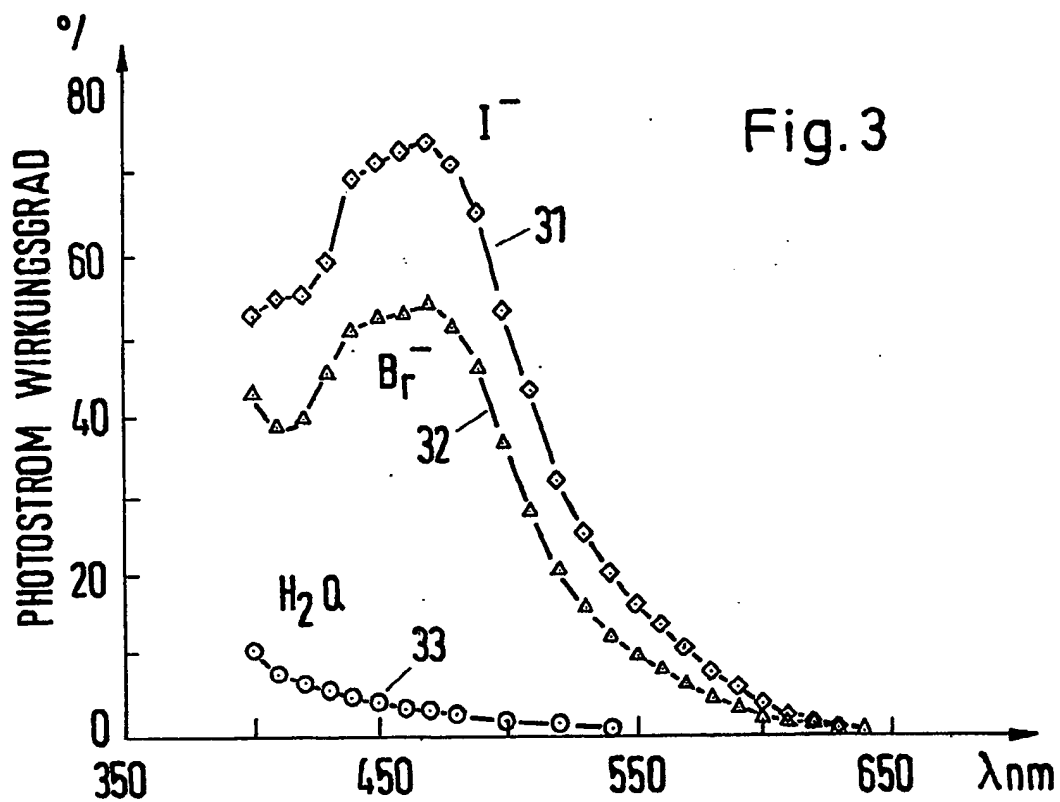


Fig.2







EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	REVUE PHYS. APPL., Band 16, Heft 1, Januar 1982, Seiten 5-10; N. ALONSO et al.: "Dye sensitization of ceramic semiconducting electrodes for photoelectrochemical conversion" * Seite 6, Spalte 1, Absatz 2 - Ende *	1-4,7	H 01 G 9/20
A	J. ELECTROCHEM. SOC., Band 27, Heft 7, Juli 1980, Seiten 1475-1478; H. TI TIEN et al.: "Porphyrin modified tin oxide semiconductor as photocathode" * Zusammenfassung *	1,5	
A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Band 134, Nr. 7, Juli 1987, Seiten 1679-1684; J. RIEFKOHL et al.: "Photoelectrochemistry with the rotating optical disk ring electrode. III. Thermal and photoinduced transfer in colloidal n-TiO ₂ " * Seite 1679: "Chemicals and materials" *	8-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 44, Nr. 8 (E-229)[1481], 25. Februar 1984, Seite 73 E 229; & JP-A-58 199 572 (KOGYO GIJUTSUIN) 19-11-1983		H 01 G H 01 L
A	FR-A- 718 972 (ARCTURUS RADIO TUBE CO.) * Seite 3, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 11 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-05-1989	Prüfer SCHUERMANS N.F.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	J. ELECTROCHEM. SOC., Band 127, Nr. 1, Januar 1980, Seiten 96-98; R. SCHUMACHER et al.: "Doping density dependent attachment of RhB on TiO2 electrodes" * Seiten 96-98 * -----	1-4,7, 11,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-05-1989	Prüfer SCHUERMANS N. F. G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	